

高等学校材料类专业“十二五”规划教材

无机非金属材料导论

WUJIFEIJINSHUCAILIAODALUN

(第三版)

卢安贤 编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

013027416

TB321

29-3

高等学校材料类专业“十二五”规划教材

无机非金属材料导论

(第三版)

卢安贤 编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



北航

C1635282

TB321

29-3

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料导论/卢安贤编著. —3版. —长沙:
中南大学出版社, 2012. 12
ISBN 978-7-5487-0747-9

I. 无... II. 卢... III. 无机非金属材料 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 304284 号

无机非金属材料导论

(第三版)

卢安贤 编著

☐责任编辑 周兴武

☐责任印制 周 颖

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙理工大印刷厂

☐开 本 730×960 1/16 ☐印张 17 ☐字数 332 千字

☐版 次 2013 年 1 月第 3 版 ☐2013 年 1 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-0747-9

☐定 价 37.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换



北航

C1635282

013053416

内容提要

无机非金属材料是材料科学与工程中的重要组成部分之一,被广泛应用于工业、农业、国防、现代科技及人们日常生活等各个领域。

本书简明扼要地介绍了无机非金属材料的结构基础、结构与材料理化性能的关系;比较系统地介绍了无机非金属材料专业各大类材料的制备工艺、组织结构特征、性能特点及其应用;介绍了功能型无机非金属材料(如光功能材料、电功能材料、磁功能材料、机械功能材料、生物功能材料、化学功能材料及热功能材料等)的研究现状及其发展方向。

本书可作为无机非金属材料类专业本科生及研究生的教科书,也可作为本专业同行的参考书。



前 言

无机非金属材料是人类最先应用的材料。史前,原始人用天然岩石制作工具和武器,是人类应用材料的开始,岩石就是自然界存在的天然无机非金属材料。五六千年前人类用陶土制作了粗陶制品,粗陶经过几千年的演化和技术的提高,大约到两千年前,出现了致密烧结的瓷器;在此后的几千年历史进程中,除陶器和瓷器外,砖瓦、玻璃、水泥、耐火材料、磨料及各种形式的复合制品如搪瓷等也一一地被发明、发展和广泛应用起来。这些材料绝大多数以二氧化硅为主要成分,所以我们常把无机非金属材料称作“硅酸盐材料”。这些传统材料虽已有相当长的历史,但因其对国民经济和人们生活中的重要影响和作用,至今继续发展着,新材料、新工艺、新装备和新技术仍在不断涌现。

科学技术和生产技术的向前发展,改变了原有硅酸盐材料的面貌。特别是20世纪40年代以来,由于各种新技术的出现,在原有硅酸盐材料的基础上研制出了许多新型材料。这些材料的成分中有的已不含有硅酸盐,应用范围和制备工艺也与原有硅酸盐材料有所不同。为了同传统的硅酸盐材料相区别,我们将这类材料称为新型无机非金属材料。

人类研究和制造材料的最终目的是使用材料。现代科学技术的发展对要使用的材料提出了越来越多、越来越苛刻的要求,如重量轻强度高、质坚硬不脆、耐高温强度高、摩擦系数小(耐磨),以及兼具其他特性和功能等。对此仅用单一材料是难以满足的,因此不得不将两种或两种以上的材料通过适当方法加以组合,取长补短,制备出具有优异综合性能和特殊功能的材料,我们称这种材料为复合材料。复合材料的种类很多,以无机非金属材料为基体的复合材料被称为无机非金属基复合材料。

传统无机非金属材料、新型无机非金属材料 and 无机非金属基复合材料组成了庞大的无机非金属材料体系,其中,以硅酸盐为基础的陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料已经形成相当规模的产业,被广泛地使用在工业、农业、国防和人们的日常生活中,成为国民经济的支柱产业之一;新型无机非金属材料因具有耐高温、耐腐蚀、高强度、高硬度、多功能等多种优越性能,其中一些已在各工业部门及近几十年迅速发展起来的空间技术、电子技术、激光技术、光电子技术、红外技术、能源开发和环境科学等新技术领域中得到广泛应用,在促进科学技术发展方面发挥了重要作用;而另外一些具有潜在应用前景的新型无机非金属材料 and 集几种材料优点于一体的无机非金属基复合材料的研究和开发也在积极地进行。可以肯定,无机非金属材料

的发展必将大大地促进现代科学技术的进步和人类文明程度的提高。

目前,国内许多高校材料专业均开设了“无机非金属材料”课程,作为本课程教材,其内容包括无机非金属材料的结构基础、材料物理与化学性能、陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料、无机非金属基复合材料及功能无机非金属材料。本教材于2004年作为新世纪材料科学与工程系列教材出版发行,深受各高校的欢迎,2010年进行修订再版,本次出版为第三版修订,两次修订保留了原教材的基本框架,并对各章节内容进行了增补和调整。

本书在编写过程中得到多方面的支持和帮助,参考了大量文献资料,从中获益匪浅,并得到国家自然科学基金、国防军工配套项目基金及湖南省科技攻关项目基金等的资助。在此,本人谨向所有参考文献的作者、对本书出版有过帮助的同仁及资助单位一并表示衷心的感谢!

由于无机非金属材料涉及内容很丰富而且发展也很快,限于时间和编者的水平,书中错误及不妥之处在所难免,希望使用本书的师生及其他同志批评指正。

编 者

2013年1月于长沙

目 录

第1章 无机非金属材料的结构基础	(1)
1.1 结合键	(1)
1.1.1 离子键	(1)
1.1.2 共价键及其他键	(8)
1.2 晶体结构	(13)
1.2.1 典型无机化合物晶体的结构	(13)
1.2.2 硅酸盐晶体结构	(17)
1.2.3 晶体结构缺陷	(20)
1.3 非晶态结构	(24)
1.3.1 非晶态的类型	(25)
1.3.2 非晶态的 X 射线散射特征	(25)
1.3.3 非晶态结构	(27)
1.4 表面结构	(28)
1.4.1 表面几何结构	(28)
1.4.2 表面吸附	(28)
1.4.3 玻璃的表面结构	(30)
1.5 硅酸盐熔体	(30)
1.5.1 硅酸盐熔体的结构	(31)
1.5.2 熔体黏度	(32)
思考题和习题	(34)
第2章 无机非金属材料性能	(35)
2.1 热学性能	(35)
2.1.1 晶格振动的概念	(35)
2.1.2 热 容	(37)
2.1.3 热膨胀	(38)
2.1.4 热传导	(39)
2.2 力学性能	(40)
2.2.1 材料的力学行为	(40)

2.2.2	弹性变形	(41)
2.2.3	塑性变形	(44)
2.2.4	硬度和强度	(47)
2.2.5	材料的断裂	(48)
2.3	其他物理和化学性能	(51)
2.3.1	导电性能	(51)
2.3.2	介电性能	(53)
2.3.3	磁性	(54)
2.3.4	光学性能	(56)
2.3.5	化学性能	(57)
思考题和习题		(58)
第3章 陶瓷		(59)
3.1	陶瓷材料的分类和制备工艺	(59)
3.1.1	陶瓷的分类	(59)
3.1.2	陶瓷的制备工艺	(61)
3.2	陶瓷的组织结构与性能	(65)
3.2.1	陶瓷的组织结构	(65)
3.2.2	陶瓷的性能	(67)
3.3	传统陶瓷材料	(70)
3.3.1	不致密陶瓷材料	(70)
3.3.2	致密陶瓷材料	(72)
3.3.3	传统陶瓷的用途	(73)
3.4	新型陶瓷	(73)
3.4.1	氧化物陶瓷	(74)
3.4.2	非氧化物陶瓷	(79)
3.4.3	氮氧化物陶瓷	(82)
思考题和习题		(84)
第4章 玻璃		(86)
4.1	玻璃的概念和通性	(86)
4.1.1	玻璃的定义	(86)
4.1.2	玻璃的通性	(86)
4.2	玻璃的形成	(88)
4.2.1	形成玻璃的物质	(88)

4.2.2 形成玻璃的方法	(89)
4.2.3 形成玻璃的条件	(95)
4.3 玻璃的结构理论	(99)
4.3.1 无序密堆硬球模型	(100)
4.3.2 无规则线团模型	(101)
4.3.3 晶子模型	(102)
4.3.4 无规则网络模型	(102)
4.3.5 玻璃结构的近程有序论	(104)
4.4 常见玻璃简介	(104)
4.4.1 传统氧化物玻璃	(104)
4.4.2 非传统氧化物玻璃	(109)
4.4.3 非氧化物玻璃	(112)
4.4.4 微晶玻璃	(114)
4.4.5 金属玻璃	(116)
思考题和习题	(117)
第5章 水 泥	(118)
5.1 硅酸盐水泥概述	(118)
5.1.1 水泥的原料	(118)
5.1.2 水泥的制备工艺	(121)
5.1.3 硅酸盐水泥的技术性能	(123)
5.2 硅酸盐水泥熟料矿物的结构特征	(127)
5.2.1 硅酸三钙	(128)
5.2.2 硅酸二钙	(129)
5.2.3 铝酸三钙和铁铝酸四钙	(129)
5.2.4 玻璃相	(130)
5.3 硅酸盐水泥的水化与硬化	(130)
5.3.1 水泥熟料与矿物水化反应能力的热力学判断	(130)
5.3.2 硅酸盐水泥的水化反应过程	(133)
5.3.3 水泥的凝结与硬化过程	(136)
5.4 其他品种水泥	(137)
5.4.1 铝酸盐水泥	(137)
5.4.2 硫铝酸盐快硬水泥	(139)
5.4.3 氟铝酸盐快硬水泥	(140)
思考题和习题	(141)

第6章 耐火材料	(142)
6.1 耐火材料的分类	(142)
6.2 耐火材料的组成	(143)
6.2.1 化学组成	(144)
6.2.2 矿物组成	(145)
6.3 耐火材料的宏观组织结构和性能	(146)
6.3.1 宏观组织结构	(146)
6.3.2 耐火材料的性能	(148)
6.4 定形耐火材料	(152)
6.4.1 硅质耐火材料	(152)
6.4.2 硅酸铝质及刚玉质耐火材料	(154)
6.4.3 碱性耐火制品	(155)
6.4.4 特种制品	(155)
6.4.5 熔铸制品	(155)
6.5 不定形耐火材料	(156)
6.5.1 定义与分类	(156)
6.5.2 浇注耐火材料	(158)
6.5.3 可塑耐火材料	(163)
6.5.4 其他不定形耐火材料	(165)
6.6 耐火纤维	(170)
思考题和习题	(170)
第7章 无机非金属基复合材料	(171)
7.1 概 论	(171)
7.2 复合理论	(172)
7.2.1 增强原理	(172)
7.2.2 弹性模量复合法则	(173)
7.3 纤维增强无机非金属基复合材料	(175)
7.3.1 金属纤维增强材料	(175)
7.3.2 无机非金属纤维增强材料	(177)
7.4 颗粒增强无机非金属基复合材料	(183)
7.4.1 金属-陶瓷复合材料	(183)
7.4.2 碳-陶瓷复合材料	(185)
思考题和习题	(186)

第 8 章 功能无机非金属材料	(187)
8.1 物理效应与功能无机非金属材料	(187)
8.1.1 电光效应与材料	(187)
8.1.2 电致流变效应与材料	(187)
8.1.3 铁电性与材料	(188)
8.1.4 铁磁性与材料	(188)
8.1.5 压电效应与材料	(188)
8.1.6 压敏效应与材料	(189)
8.1.7 电磁屏蔽效应与材料	(189)
8.1.8 磁致伸缩效应与材料	(189)
8.1.9 热振动与超低声衰减材料	(190)
8.1.10 微波介电加热效应与材料	(190)
8.1.11 弹性与金属橡胶材料	(190)
8.2 功能无机非金属材料的分类	(191)
8.2.1 光功能材料	(191)
8.2.2 电功能材料	(191)
8.2.3 磁功能材料	(191)
8.2.4 机械功能材料	(192)
8.2.5 热功能材料	(192)
8.2.6 生物功能材料	(192)
8.2.7 化学功能材料	(192)
8.3 各类功能无机非金属材料举例	(192)
8.3.1 光功能材料	(192)
8.3.2 电功能材料	(213)
8.3.3 磁功能材料	(227)
8.3.4 热和机械功能材料	(235)
8.3.5 生物功能材料	(246)
8.3.6 智能和敏感材料	(256)
思考题和习题	(258)
参考文献	(259)

第1章 无机非金属材料的结构基础

通常, 固体材料可分为晶态和非晶态两种类型。不同的材料具有不同的性质, 而材料所具有的性能又是由其内部结构决定的, 结构发生了变化, 性能也随之发生变化。但材料的内部结构又紧密地与材料的化学组成相联系, 因为结构中质点化学组成的改变, 意味着质点在本质上存在着差异, 从而在结构中的排列与结合方式也就发生了变化。在组成、结构、性能三者的关系上, 结构是核心问题。本章主要介绍无机非金属材料中的结合键、晶体结构、非晶态及熔体等方面的基础知识。

1.1 结合键

物质结构的基本组成单元为原子, 各种原子可以通过不同类型的结合键而形成各种材料。结合键的类型有化学键和物理键两种。依靠电子相互作用的结合键称为化学键。结合键中相互作用力强的是物质键合的主价键, 类型有离子键、共价键和金属键。物质的键合还有一种较弱的物理键, 如氢键、范德华键, 因其结合力较弱在材料结构中多属于次价键。在无机非金属材料结构中, 主要含有离子键、共价键和既含离子键又含共价键的混合价键。与价键相应, 无机非金属材料也就包括了离子晶体、共价晶体、离子共价混合晶体以及非晶体几种类型。物质的性能在一定程度上取决于构成物质质点(原子、离子或分子)的结合方式和结合程度。

1.1.1 离子键

1. 静电吸引理论

当电离能较小的金属原子(例如碱金属和碱土金属元素)与电子亲合能较大的非金属元素(例如卤素和氧族)原子相互接近时, 前者放出最外层的价电子形成正离子, 后者吸收前者放出的电子变成满壳层的负离子。正负离子由于库仑引力的作用相互接近, 当它们靠近到一定程度时, 两闭合壳层的电子云因重叠而产生斥力, 当吸引力与排斥力达到平衡时, 就形成稳定的离子键, 靠这种键形成的物质叫离子晶体。离子晶体中的离子可以看成是蒙有一层电子云的圆球。任何一个离子的电子云都有其独立性, 电荷是对称分布的, 离子在哪个方向上都可以同具有相反电荷的离子相结合, 因此离子晶体中的离子具有较高的配位数。

典型金属元素同非金属元素的化合物(如 LiF 、 NaCl 、 CaF_2 等)、很多二元金属氧化物(如 Na_2O 、 BaO 、 MgO 等)以及三元或多元化合物[如镁铝尖晶石

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、锆钛酸铅 $\text{Pb}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 等]都属于离子晶体。当然,完全以离子键键合而成的晶体是极少的,只能说这些离子晶体以离子键为主要键型。通常,电负性相差较大的元素的原子结合时,即成离子键。根据两元素电负性的差值 $X_A - X_B$,可从图 1-1 查出该结合键的含离子键百分数。例如, Li 的电负性 X_{Li} 为 1.0, F 的电负性 X_{F} 为 4.0, $X_{\text{F}} - X_{\text{Li}}$ 的值为 3.0, 查得 LiF 晶体含离子键百分数约为 88%, 由

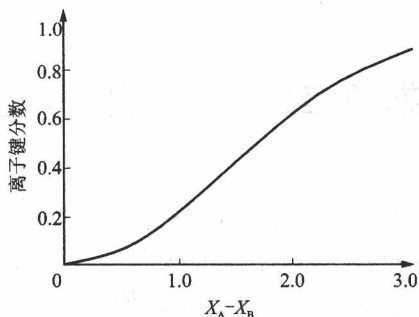


图 1-1 A—B 键的离子键分数与原子电负性差 $X_A - X_B$ 的关系

于其结合键主要是离子键性,所以称之为离子晶体。用同样方法,查得 Al_2O_3 晶体中 Al—O 键的离子键百分数为 63%。 SiO_2 中的 Si—O 键的离子键百分数为 50%。因此, Al_2O_3 、 SiO_2 属于离子共价混合键物质。

离子晶体的结构同正负离子的电荷和几何因素有关。决定离子晶体的结构因素有离子半径、球体最紧密堆积程度、配位数、离子的极化等。

(1) 离子半径

在典型的离子晶体中,正负离子接近时,彼此的影响不大,可以把离子看成是一个圆球体。当正负离子间的吸引力和排斥力达到平衡时,每个离子周围存在一个一定大小的球形的力作用圈,其他离子是不能进入这个作用圈的,这种作用圈的半径称为离子半径。在一般情况下,离子间的平衡距离(两个球形离子中心的距离 r_0),即为两个接触着的离子的半径之和。假如能定出某一元素的离子半径,则其他元素的离子半径可从有关晶体的面间距推算出来。在研究晶体结构时,离子半径经常作为衡量键性、键强、配位关系以及离子的极化力和极化率的重要数据,因此它不仅决定了离子的相互结合关系,而且对晶体的性质也有很大影响。

(2) 球体最紧密堆积

球体的堆积密度愈大,系统的内能就愈小,此即球体最紧密堆积原理。因此,在没有其他因素(例如价键的方向性)的影响下,晶体中质点在空间的堆积服从最紧密堆积原理。

球体的紧密堆积分为等径球体的堆积和不等径球体的堆积。无机非金属类离子晶体的结构由不等径球体堆积而成。即便是最紧密堆积,球体间还是有空隙的。根据包围空隙的球体的配置情况,可将空隙分为两种类型:四面体空隙和八面体空隙。前者由 4 个球体环围而成,球体中心连线形成四面体形;后者由 6 个球体环围而成,球体中心连线形成八面体形。无机非金属类离子晶体中球体有大有小,这可以看成由较大的球体作等径球的最紧密堆积后,在其空隙位置中填入较小的球体。

较小的球体填入四面体空隙,而较大的球体填入八面体空隙。 O^{2-} 的离子半径比 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Na^{+} 等离子的半径要大得多,因此, O^{2-} 与这些正离子的结合,主要是 O^{2-} 的堆积,即由 O^{2-} 形成一个骨架,而正离子则填充在由 O^{2-} 堆积后形成的空隙内。多大半径的正离子进入四面体空隙,多大半径的正离子又填入八面体空隙,这可由正负离子半径之比来确定。

(3) 离子半径与配位数的关系

一个原子或离子邻近周围同种原子或异号离子的个数,称为原子配位数或离子配位数。在NaCl晶体结构中, Cl^{-} 按面心立方最紧密堆积方式排列,而 Na^{+} 就填充在 Cl^{-} 所形成的八面体空隙中。这样,每个 Na^{+} 离子周围有6个 Cl^{-} ,因此 Na^{+} 的配位数为6[图1-2(a)]。而在CsCl晶体结构中,每个 Cs^{+} 离子填充在由8个 Cl^{-} 离子包围而成的简立方体空隙中(图1-3),因此, Cs^{+} 的配位数为8。造成这种差别的原因是 Cs^{+} 的半径比 Na^{+} 的半径大($r_{Cs^{+}}$ 为 $1.82 \text{ \AA}$, $r_{Na^{+}}$ 为 $1.10 \text{ \AA}$), Cs^{+} 填入的空隙应比八面体更大一些,换句话说, Cs^{+} 周围比 Na^{+} 周围能排列更多的 Cl^{-} ,所以 Cs^{+} 的配位数大于 Na^{+} 的配位数。

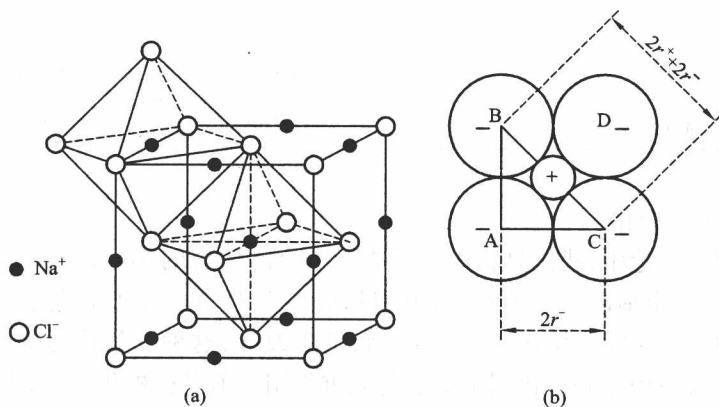


图1-2 NaCl晶体的正八面体结构与正八面体中正负离子在平面上的排列

由此可见,配位数的大小与正负离子半径的比值有关。如图1-2(b)所示,当负离子按正八面体堆积时,正负离子能彼此相互接触的必要条件是: $(2r^{-})^2 + (2r^{-})^2 = (2r^{+} + 2r^{-})^2$,即 $(r^{+}/r^{-})^2 + 2(r^{+}/r^{-}) - 1 = 0$,求得 $r^{+}/r^{-} = 0.414$ 。如果 r^{+}/r^{-} 小于0.414,负离子虽然仍相互接触,但正离子与负离子相脱离,这时负离子间斥力很大,能量很高,

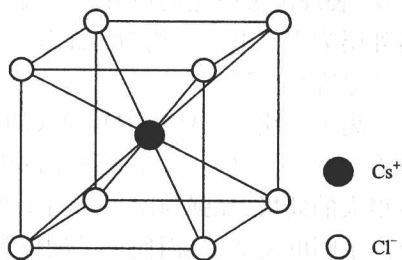


图1-3 CsCl晶体结构

结构不稳定。而当 r^+/r^- 大于 0.414 时,正负离子能相互接触,而负离子之间却脱离接触,这时正负离子间的引力很大,而负离子间斥力较小,能量较低,结构稳定。但是,晶体结构的稳定性不但要求正、负离子密切接触,而且还要使正离子周围的负离子愈多愈好,即配位数愈高愈好,以满足球体最紧密堆积原则。类似地,从几何上也可以推得负离子按立方体形堆积时,正负离子能彼此相互接触的必要条件是: $r^+/r^- = 0.732$ 。当 r^+/r^- 等于 0.732 时,正离子周围可排列 8 个负离子,而当 r^+/r^- 大于 0.732 时,八配位结构中的负离子之间脱离接触。因此,可以看出离子晶体结构中正离子配位数的大小是由结构内正负离子半径的比值来决定的。表 1-1 列出了正负离子半径比值与配位数的关系。

表 1-1 正负离子半径比值与配位数的关系

r^+/r^- 值	正离子配位数	负离子多面体的形状	举 例
0.000 ~ 0.155	2	哑铃形	干冰
0.155 ~ 0.225	3	三角形	B_2O_3
0.225 ~ 0.414	4	四面体形	SiO_2 、 GeO_2
0.414 ~ 0.732	6	八面体形	$NaCl$ 、 MgO 、 TiO_2
0.732 ~ 1.000	8	立方体形	ZrO_2 、 CaF_2 、 $CsCl$

(4) 离子的极化

在前面的讨论中,我们是将离子看成一个个刚体似的小球,但实际上,在离子紧密堆积时,带电荷的离子所产生的电场,必然要对另一离子的电子云发生作用(吸引或排斥),因而使离子的大小和形状发生改变,这种现象称为极化。每个离子都具有自身被极化和极化周围离子的双重作用。前者称极化率,后者称极化力。极化率反映离子被极化的难易程度,即变形性的能力,而极化力则反映极化其他离子的能力。正离子半径较小,电价较高,极化力的表现明显,不易被极化,负离子则相反,表现出被极化的现象。一般只考虑正离子对负离子的极化作用,但当正离子最外层为十八电子结构时(如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Zn^+ 、 Cd^+ 、 Hg^+ 等),极化率较大,这时正离子也容易变形。

离子极化对晶体结构有很大的影响,离子的极化作用,将引起正负电荷重心的不重合,产生偶极。如果正离子的极化力很强,就将使负离子电子云变形显著,产生很大的偶极,加强与附近正离子间的吸引力,导致正负离子更加接近,缩短了正负离子间的距离,从而使离子配位数降低,引起晶体结构类型的改变。同时,由于离子的电子云变形而失去球形对称特性,电子云相互重叠,从而导致离子键分数的下降。

(5) 离子键强度与材料性能

离子键强度用晶格能(U)表示。晶格能指的是互相远离的气态正、负离子结合生成1摩尔离子晶体时所释放的能量。晶格能 U 越大,离子键强度越大。

可由两种方法计算出不同离子晶体的晶格能。一种方法是利用盖斯定律,通过热化学循环从已知数据中求得晶格能(玻恩—哈伯循环);另一种方法是从理论上进行计算。

根据库仑定律,电荷分别为 $+Z_1e^-$ 和 $-Z_2e^-$ 的正负离子间吸引力和正负离子间电子排斥力达平衡时,相邻正负离子间距为 r_0 (称为平衡距离),体系位能 u 的最小值为 $u_0(r=r_0)$,由此可推算出晶格能理论表示式:

正、负离子间的势能为:

$$u = u_{\text{吸引}} + u_{\text{排斥}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (1-1)$$

平衡时,势能最低,其一阶导数为零:

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (1-2)$$

$$\text{求得,} \quad B = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (1-3)$$

将(1-3)式代入(1-1)式,得:

$$u_{(r=r_0)} = u_0 = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} + \frac{1}{n} \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{r_0^n} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-4)$$

对于一摩尔物质的总势能为:

$$u_{0, \text{总}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 N_A A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-5)$$

晶格能为:

$$U_{\text{晶}} = -u_{0, \text{总}} = \frac{N_A A Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-6)$$

式中: N_A 是阿伏伽德罗常数; A 称为马德伦常数,它与晶格的类型有关; n 被称为玻恩指数,其数值大小与离子的电子构型有关; Z_1 、 Z_2 为离子电荷数。

表1-2 离子的电子构型与玻恩指数 n

离子的电子层结构类型	He	Ne	Ar、Cu ⁺	Kr、Ag ⁺	Xe、Au ⁺
玻恩指数 n	5	7	9	10	12

表 1-3 晶体结构类型与马德伦常数 A

晶体结构类型	CsCl	NaCl	六方 ZnS	立方 ZnS	CaF ₂	金红石 TiO ₂	刚玉 α -Al ₂ O ₃
马德伦常数 A	1.763	1.748	1.641	1.638	2.52	2.40	4.17

利用(1-6)式,并根据表 1-2 和表 1-3 所列数据,就可以计算出不同类型离子晶体的晶格能。

离子晶体中正负离子的结构较牢固,因此,其硬度和熔点都较高。在离子晶体中较难产生自由运动的电子,故其导电性能差。固体离子晶体大多是良好的绝缘体,例如云母、刚玉等。但是,在熔融态或液态,正负离子在电场作用下可以运动,形成定向扩散流,因而具有良好的离子导电性。某些固态离子晶体,也有较好的离子导电性,被称为快离子导体。已经知道的快离子导电材料有几百种之多,按其导电离子的类型,可分为阳离子导体(如 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+)和阴离子导体(F^- 、 O^{2-})两大类。离子晶体在受力时晶面发生滑移,很容易引起同号离子相斥而破碎,因此离子晶体材料都比较脆。

静电吸引理论可以解释大部分离子晶体物质的形成和特性,但不适应于电子填充 d、f 轨道的过渡金属离子。

2. 晶体场理论

晶体场理论主要用于分析、讨论过渡元素离子的 d 轨道在配体场作用下能级分裂的情况,以及对晶体结构和性能的影响。

晶体场理论的要点如下:①在配合物中,中心离子 M 处于带负电荷的配位体形成的静电场中,两者完全靠静电作用结合在一起;②晶体场对 M 中的 d 电子产生排斥作用,引起 M 的 d 轨道发生能级分裂;③在空间构型不同的配合场中,配位体形成不同的晶体场,对中心离子 d 轨道产生不同的影响。

在八面体配合物中,6 个配位体分别占据八面体的 6 个顶点,由此产生的静电场叫做八面体场。下面以 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 复合离子为例,说明配体场对中心离子 Ti^{3+} 能级的影响。

Ti^{3+} 离子外层电子构成为 $3d^1$,当 Ti^{3+} 离子未处于配体场中时,外层电子在 5 个 d 轨道中出现的几率相等,5 个 d 轨道能量相等。

如果 6 个偶极 H_2O 分子的负端与中心 Ti^{3+} 离子形成一个球形场,偶极 H_2O 分子对 Ti^{3+} 中的 d 轨道电子产生排斥,5 个 d 轨道能量等地升高。

实际上 6 个偶极 H_2O 分子的负端与中心 Ti^{3+} 离子形成的是八面体场(偶极 H_2O 分子沿坐标轴方向靠近中心 Ti^{3+} 离子),d 轨道中的电子受到不同程度的排斥: d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与轴上的配体迎头相碰,电子受到配体排斥力大,能量比球形场高,而 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道因自身伸展方向不是在轴上,而是在轴间,电子受到配